

Express Mail Label N EV 383032639 US

Date of Deposit February 9, 2004

Bayer 10269-WCG

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants : Dr. Gregor DUDZIAK, et al  
Serial No. : To be assigned  
Filed : Herewith  
For : PROCESS FOR SEPARATING DISSOLVED  
OR COLLOIDAL SOLIDS FROM A  
NONAQUEOUS SOLVENT  
Art Unit : To be assigned  
Examiner : To be assigned

-----  
February 9, 2004

MAIL STOP PATENT APPLICATION

Commissioner for Patents

P.O. Box 1450

Alexandria, VA 22313-1450

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

SIR:

Transmitted herewith is a certified copy of the following application, the  
foreign priority of which has been claimed under 35 USC 119:

<u>Country</u>	<u>Serial Number</u>	<u>Filing Date</u>
Germany	DE 103 08 111.9	26 February 2003

It is submitted that this certified copy satisfies all of the requirements of 35 USC 119, and the right of foreign priority should therefore be accorded to the present application.

CONDITIONAL PETITION FOR EXTENSION OF TIME

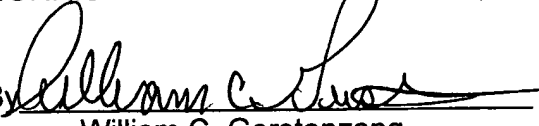
If any extension of time for this response is required, Applicant requests that this be considered a petition therefor. Please charge the required petition fee to Deposit Account No. 14-1263.

ADDITIONAL FEE

Please charge any insufficiency of fees, or credit any excess, to Deposit Account No. 14-1263.

Respectfully submitted,

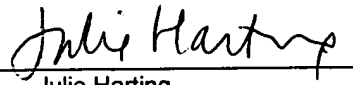
NORRIS McLAUGHLIN & MARCUS, P.A.

By   
William C. Gerstenzang  
Reg. No. 27,552

WCG:jh

Enclosure: certified copy of  
DE 103 08 111.9  
220 East 42<sup>nd</sup> Street  
30<sup>th</sup> Floor  
New York, New York 10017  
(212) 808-0700


I hereby certify that this correspondence is being mailed with sufficient postage via Express Mail, label no. EV 383032639 US to the United States Patent and Trademark Office, addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on February 9, 2004.

By   
Julie Harting  
Date February 9, 2004

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

 **Aktenzeichen:** 103 08 111.9

**Anmeldetag:** 26. Februar 2003

**Anmelder/Inhaber:** Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zum Abtrennen von gelösten oder  
kolloidalen Feststoffen aus nicht wässrigem  
Lösemittel

**IPC:** B 01 D 61/14


  
**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**


München, den 20. November 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

*Stern*

**Verfahren zum Abtrennen von gelösten oder kolloidalen Feststoffen aus nicht wässrigem Lösemittel**

5 Die Erfindung betrifft Verfahren zum Abtrennen von gelöst oder kolloidal vorliegenden Feststoffen, insbesondere von Katalysatoren aus Lösungen in nicht wässrigem Lösemittel mit Hilfe einer Membran.

 10 Methoden zur Abtrennung gelöster kleiner und mittlerer Moleküle mit Membranen aus wässrigen Lösungen sind nach dem Stand der Technik bekannt. EP 1 118 683 A1 beschreibt die Abtrennung von Metallen und anderen teilweise oder vollständig gelösten Feststoffen in wässrigen Lösungen mit Membranen aus keramischen, polymeren oder metallischen Werkstoffen.

15 Keramische Membranen aus Aluminium- bzw. Titanoxid, die den anorganischen Nanofiltrations-Membranen zuzuordnen sind, können mittlerweile mit einer Porengröße kleiner 1 nm produziert werden. Diese mikroporösen, keramischen Membranen haben auf Grund ihrer chemischen, mechanischen und thermischen Stabilität ein großes Anwendungspotential, wie Puhlfürß et al. (Puhlfürß et al., *J. Membr. Sci.* 174 [2000] 123-133) genauer beschreiben. Diese Veröffentlichung  
 20 befasst sich ebenfalls mit der Charakterisierung der Membran, die eine Ausschlussgrenze von < 500 g/mol und Reinstoffflüsse von bis zu 20L/(h m<sup>2</sup> bar) im wässrigen Medium zeigt.

25 Von besonderem Interesse ist dabei im Hinblick auf kleine und mittelgroße Moleküle (300 - 1000 g/mol) die Abtrennung von Katalysatoren aus Reaktionslösungen. Das Reaktionsprodukt katalytischer Reaktionen soll sich dabei anschließend im Permeat befinden, also die Membran passieren können.

30 In katalytischen Prozessen wird der Katalysator kaum oder gar nicht verbraucht, und könnte deshalb theoretisch beliebig lange eingesetzt werden. Das Problem, welches

sich üblicherweise stellt, ist der Verlust des Katalysators über die Versuchsdauer z.B. beim Abtrennen des Reaktionsproduktes. Begrenzt man nun diesen Verlust, so können die Prozesskosten oft deutlich minimiert werden.

- 5 Offenlegungsschrift EP 0 263 953 A1 beschreibt den Rückhalt von Rhodiumkomplexverbindungen, die Bestandteile des Katalysatorsystems sind, aus wässrigen Lösungen. Dabei erfolgt die Abtrennung des Katalysators mit einer Polymermembran. Der Werkstoff der Polymermembran ist Celluloseacetat.

- 10 Im Patent US-A-5 681 473 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem in organischen Lösungsmitteln gelöste Metallkomplekkatalysatoren (homogene Katalyse) und ihre Liganden aus einem organischen Lösemittel mittels organischer Polymermembranen (aus PDMS) abgetrennt werden.

- 15 Um den Katalysator im Prozess zu halten, kann auch ein Verfahren angewendet werden, bei dem der Katalysator modifiziert wird. So existieren zahlreiche Veröffentlichungen zum Thema der mit Hilfe von Polymeren molmassevergrößerten Katalysatoren oder „Chemzymes“ in Anlehnung an Funktionsweise und Größe von Enzymen (Wöltinger et al., *Applied Catalysis A* **221** [2001] 171-185), (Laue et al., *Adv. Synth. Catal.* **343(6-7)** [2001] 711-720). Auf diese Weise wird ein Größenunterschied zwischen dem Produkt, das die Membran passieren soll und dem Katalysator, der zurückgehalten werden soll, geschaffen. Die Selektivität der Membranen ist somit ausreichend. Nachteil ist die nötige chemische Modifizierung des Katalysators.

- 25 In den oben beschriebenen Verfahren zum Rückhalt von molmassevergrößerten Katalysatoren werden vor allem Polymermembranen eingesetzt. Die Lösemittelstabilität solcher Polymermembranen ist jedoch nicht ausreichend, wie Van der Bruggen et al. (Van der Bruggen et al. *Sep. Sci. Techn.* **37(4)** [2002] 783-797) anhand von Langzeittests dargelegt haben.
- 30

Darüber hinaus ist das Quellen von Polymermembranen in organischen Lösemitteln ein unerwünschter Nebeneffekt solcher Trennverfahren.

5 Die Offenlegungsschrift EP 1 088 587 A2 beschreibt die Verwendung von keramischen Membranen zum Rückhalt von gelösten, molmassevergrößerten Katalysatoren in organischen Lösemitteln. Durch die Vergrößerung des Katalysators vergrößert sich die Größendifferenz zwischen dem auszuschleusenden Produkt und dem zurückzuhaltenden Katalysator. Außerdem kann mit größeren Poren ein guter Rückhalt erzielt werden, der nicht von der Benetzung des Lösungsmittels an den Porenwänden beeinträchtigt wird.

10 Wirklich wirtschaftlich kann eine keramische Membran jedoch nur verwendet werden, wenn ein Stofffluss durch die Membran erreicht wird, der industriellen Anforderungen entspricht. Eine industrielle Anforderung ist z.B. ein Fluss von  
15 mindestens  $5 \text{ kg/h} \cdot \text{m}^2$  bei bis zu  $40000 \text{ h} \cdot \text{Pa}$ .

20 In der Schrift WO 2001/07257 A1, wird eine nanoporöse Membran mit einer Porengröße unter 3 nm beschrieben, mit der ein gelöster Metallkomplekkatalysator und seine Liganden aus einem organischen Lösemittel abzutrennen sind. Der Stofffluss durch solche Keramikmembranen ist ebenfalls unzureichend. Tsuru et al. (J. Membr. Sci. 185 (2001) 253-261), untersuchten das Verhalten von  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Membranen. Sie variierten die Porengröße zwischen 1 nm und 5 nm. Auch dies führte nicht zu einem Fluss, wie er im wässrigen Lösemittel erreicht wurde.

25 Eigene Untersuchungen ergaben, dass die Ursache für dieses Verhalten in der starken Hydrophilie der keramischen Mikroporen besteht, die dadurch hervorgerufen wird, dass sich Wasser bzw. OH-Gruppen an die oxidische Oberfläche anlagern. Diese Mikroporen sind für organische Lösemittelmoleküle nicht durchlässig. Ein Transport findet über größere Poren und/oder Defekte statt, die nur einen geringen Anteil am  
30 Gesamtporenvolumen haben. Hierdurch sinkt der Fluss im Vergleich zum

Wasserfluss. Der Transport durch Defektporen führt außerdem zu einer deutlich höheren Ausschlussgrenze.

5 Es mangelt also an einem Verfahren, mit dem man Feststoffe, insbesondere Katalysatoren, aus organischen Lösemitteln bei hohem Rückhalt und hohem Stofffluss zurückhalten kann.

10 Aufgabe der Erfindung ist es ein Verfahren bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten Verfahren vermeidet und aus einer Reaktionslösung in organischem Lösungsmittel mit Hilfe einer anorganischen Membran den gelöst und/oder kolloidal vorliegenden Feststoff (insbesondere Katalysator) zurückhalten kann, wobei das produktthaltige Lösungsmittel die Membran passiert. Dabei soll der Feststoff (Katalysator) bzgl. seiner Größe möglichst unverändert bleiben.

15 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass in einem Verfahren der eingangs genannten Art eine Membran eingesetzt wird, die hydrophobisiert ist und mit der ein hoher Lösemittelfluss generiert werden kann, der deutlich über dem Stofffluss wässriger Lösung durch diese Membran liegt. Überraschenderweise hat sich eine Ausschlussgrenze gezeigt, die je nach Membran unter 1000 g/mol, in besonderen  
20 Fällen sogar unter 400 g/mol liegt.

25 Unter Ausschlussgrenze im Sinne der Erfindung wird hier verstanden, dass eine gelöste Komponente dieses Molekulargewichtes in einem organischen Lösemittel von der Membrane zu mindestens 90 % zurückgehalten wird.

30 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Abtrennen von gelöst und/oder kolloidal vorliegenden Feststoffen, insbesondere von Katalysator aus Lösungen in nicht wässrigem Lösemittel insbesondere in organischen Lösemitteln mit Hilfe einer Membran, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung durch eine Membran geleitet wird, die eine hydrophobe Oberfläche, insbesondere eine hydrophobe Beschichtung, und eine mittlere Porengröße von höchstens 30 nm aufweist.

Die Membran ist bevorzugt eine poröse Membran, besonders bevorzugt eine anorganische Membran, insbesondere bevorzugt eine keramische Membran, auf Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{SiO}_2$  oder Mischungen der genannten Oxide.

5

Die mittlere Porengröße der Membran beträgt insbesondere höchstens 20 nm, bevorzugt 2 nm bis 10 nm, besonders bevorzugt 2 nm bis 5 nm.

10

Dabei weist die Membran bevorzugt einen mehrschichtigen Aufbau auf. Es handelt sich dabei insbesondere um eine asymmetrische Membran, bei der auf einem porösen keramischen Träger (Trägerschicht) eine oder mehrere Membranschichten (Trennschicht) mit einer oder mehreren Zwischenschichten aufgebaut sind. Die Trägerschicht ist z.B. bei einem Dreischichtenaufbau insbesondere einige Millimeter dick und grobporös mit Poren eines mittleren Durchmesser von 1 bis 10  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 3 bis 5  $\mu\text{m}$ , die darauf aufgebaute Zwischenschicht ist mit einer Dicke von insbesondere 10 bis 100  $\mu\text{m}$  versehen und hat eine Porengröße (mittlerer Durchmesser) von 3 bis 100 nm. Die Trennschicht hat insbesondere eine Dicke von 0,5 bis 2  $\mu\text{m}$  und besitzt Poren mit einem mittleren Durchmesser von 0,9 bis 30 nm. Der wesentliche Vorteil dieser Membran ist der gleichmäßige Aufbau mit sehr wenigen Fehlstellen.

20

Eine hydrophobe Oberfläche im Sinne der Erfindung weist einen Randwinkel gegenüber reinem Wasser von mindestens 30° auf.

25

Die hydrophobe Beschichtung wird auf der Membran bevorzugt mittels Silanen erzeugt.

30

Zur Hydrophobisierung kommen Reaktionen der Membranoberfläche mit Silanen der allgemeinen Formel  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{Si}$  in Betracht, wobei vorzugsweise mindestens eine, höchstens jedoch drei der Gruppen  $\text{R}_1$  bis  $\text{R}_4$  hydrolysierbare Gruppen z.B.  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{OCH}_3$  oder  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  sind und/oder mindestens eine, jedoch höchstens drei der



Gruppen  $R_1$  bis  $R_4$  nicht hydrolysierbare Gruppen z.B. Alkylgruppen oder Phenylgruppen sind, wobei zur Erhöhung der hydrophoben Wirkung die nicht hydrolysierbaren Substituenten bevorzugt zumindest teilweise fluoriert sein können.

- 5 Die Modifizierung der keramischen Membranen unter Verwendung der beschriebenen Hydrophobierungsmittel kann entweder in flüssiger Phase durch Tränken der Membran in einer Lösung des Hydrophobierungsmittels erfolgen, oder aber durch Anströmen der Membran mit dem Hydrophobierungsmittel in gasförmiger Phase durch Verwendung eines Trägergases, beispielsweise  $N_2$  oder Edelgas.

10

Das nicht-wässrige Lösemittel ist insbesondere ein organisches Lösungsmittel und besonders bevorzugt ausgewählt aus der Reihe: Alkohole, insbesondere Methanol oder Ethanol, Ether, insbesondere Tetrahydrofuran, aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorbenzol oder Toluol, oder gegebenenfalls halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Dichlormethan.

15

Ein bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung homogen gelöste und/oder kolloidal vorliegende Katalysatoren enthält, insbesondere Katalysatoren ausgewählt aus der Gruppe der metallorganischen Komplexverbindungen, sowie Liganden dieser Komplexverbindungen. Bevorzugt geeignete Katalysatoren sind ausgewählt aus komplexen Verbindungen der Elemente der Gruppe IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA oder IB des Periodensystems der Elemente, insbesondere bevorzugt von Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium oder Iridium. Die Liganden dieser Komplexverbindungen können zusätzlich alkyliert oder aryliert sein. Besonders bevorzugte Katalysatoren sind Ru-BINAP, Pd-BINAP und Rh-EtDUPHOS oder Komplexverbindungen des Triphenylphosphins mit Palladium (z.B.  $Pd(OAc)_2(PPh_3)_2$ ) oder Rhodium.

20

25

30

Die Abtrennung der Feststoffe aus der Lösung wird bevorzugt bei einer Temperatur von - 40°C bis 200°C, besonders bevorzugt von 0°C bis 150°C durchgeführt.

5 Der Druck über der Membran (Transmembrandruck) beträgt in einem bevorzugten Verfahren 2 000 bis 100 000 h·Pa, bevorzugt 2 000 bis 40 000 h·Pa.

Je nach Auswahl der Einsatzstoffe und Parameter ist es möglich, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Ausschlussgrenze von 250g/mol bis 1000g/mol (je nach Lösemittel) zu erzielen.

10

Die Erfindung eignet sich besonders für die Katalysatorrückhaltung bei Durchführung einer Reaktion, bei der der Katalysator gelöst oder kolloidal vorliegt und in einem Reaktionskessel gehalten werden soll, während das Reaktionsprodukt insbesondere kontinuierlich aus dem Kessel entfernt wird. So können Verluste minimiert werden und das Produkt ist frei von unerwünschten Katalysatoranteilen.

15

Der Katalysator kann außerdem in einer Mischung aus gelösten und ungelösten Anteilen vorliegen.

20

Das oben beschriebene Verfahren ist aus wirtschaftlicher Sicht besonders reizvoll, da die Katalysatoren bei der Herstellung von Feinchemikalien, hochpreisigen Produkten in kleinen Mengen, wie Chemikalien, die in großen Mengen hergestellt werden, große Kosten verursachen. Bestimmte Verfahren können z.B. ohne ein lückenloses Katalysator Recycling wirtschaftlich nicht entwickelt bzw. betrieben werden.

25

Außerdem kann eine Aufkonzentrierung von Produkten in organischem Lösemittel durchgeführt werden.

30

Das Verfahren eignet sich weiterhin zur Aufkonzentrierung und Reinigung von Wirkstofflösungen in der pharmazeutischen Industrie und in der Biotechnologie, Sektoren, in denen hohe Reinheit der Produkte gefordert ist. Das Verfahren kann mit

anderen Aufreinigungsverfahren kombiniert werden, z.B. mit chromatographischem Verfahren.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der folgenden Figuren durch die Beispiele,  
5 welche jedoch keine Beschränkung der Erfindung darstellen, näher erläutert.

Es zeigt:

Fig. 1 eine schematische Skizze der in den Beispielen verwendeten Trennvor-  
richtung



### **Beispiele**

5 Zur Messung des Reinstoffflusses wird das entsprechende Lösemittel in den Vorlagebehälter 1 gefüllt (siehe Fig. 1), die Membran 4 in das Modul 3 eingebaut und die Lösung mit der Pumpe 2 und mittels Drucküberlagerung im Cross-flow Modus über die Membran 4 geführt. In regelmäßigen Abständen werden aus Permeat 5 und Retentat 6 Proben gezogen, und der spezifische Fluss in  $\text{kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$  gemessen.

10 Zur Charakterisierung des Rückhalts (Cut-Off) der Membran 4 werden die Lösungen nach Rezeptur 1 bis 10 (vgl. Tab. 1) zubereitet und ebenfalls in den Vorlagebehälter 1 gefüllt. Der Versuchsablauf entspricht dem obigen. Die Proben werden auf ihren Gehalt an den eingesetzten Stoffen über eine GPC Analytik vermessen.

### **Beispiel 1: Messung des Reinstoffflusses**

15 Es wurden folgende Geräte benutzt:

Vorlagebehälter 1 : 5 l, Edelstahl, druckfest bis 40 000 h·Pa

Pumpe 2: Zahnradpumpe, Hersteller Gather

20 Der Versuch aus Beispiel 1 wurde in der oben beschriebenen Anlage (Fig. 1) durchgeführt.

25 In diesem Beispiel wurden bei verschiedenen Membranen (A - D) die Reinstoffflüsse verschiedener Lösungsmittel gemessen. Die Membranen unterscheiden sich in ihren Porengrößen bzw. Rückhalten, sowie in ihren Oberflächeneigenschaften. Die genaue Beschreibung der Membranen zeigt Tabelle 2. Die vollständigen Versuchsparameter befinden sich in Tabelle 3. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgelistet.

30 Tabelle 4 zeigt die Reinstoffflüsse der verschiedenen Lösungsmittel.

Membran A ist eine mikroporöse  $\text{TiO}_2$  Membran (Hersteller inocermic GmbH) mit einer mittleren Porengröße von 0,9 nm ohne hydrophobisierende Beschichtung. Membran A zeigt einen Wasserfluss von  $16,37 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ , einen Methanolfluss von  $11,54 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ , einen Ethanolfluss von  $3,64 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$  und einen Toluolfluss von  $1,5 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ . Membran B mit Eigenschaften entsprechend Membran A und einer Hydrophobisierung mit einer 0,5 gew.-%igen Lösung von Tridekafluor 1,1,2,2- tetrahydrooctyltriethoxysilan (im Folgenden F6 genannt) in Heptan und einer Zugabe des Hydrophobisierungsmittels während der Membransynthese setzte den Wasserfluss auf  $10,44 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ , den Methanolfluss auf  $3,12 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$  und den Toluolfluss auf  $0,51 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$  herab.

Membran C ist eine mesoporöse  $\text{ZrO}_2$  Membran (Hersteller inocermic GmbH) mit einer mittleren Porengröße von 0,9 nm ohne hydrophobisierende Beschichtung. Die Hydrophobisierung wird durch Tränkung der gefertigten Membran im Hydrophobisierungsmittel F6 durchgeführt. Es ergaben sich ein Wasserfluss von  $4,48 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ , ein Methanolfluss von  $16,23 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$  und einen Toluolfluss von  $7,7 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ .

Schließlich wurde der Reinstofffluss mit Membran D vermessen. Diese entspricht der Membran C wurde aber anstelle von F6 mit einer 0,5 gew.-%igen Lösung von Trimethylchlorsilan (im folgenden mit M3 bezeichnet) in Heptan behandelt. Dabei ergaben sich ein Wasserfluss von  $1,52 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ , ein Methanolfluss von  $2,48 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$  und einen Toluolfluss von  $14,8 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ .


### **Beispiel 2: Messung der Ausschlussgrenze in verschiedenen Lösemitteln**

Es wurden die Geräte und die Anlage (Fig. 1) aus Beispiel 1 benutzt.


In diesem Beispiel wurden bei verschiedenen Membranen die Rückhalte verschiedener Stoffe im jeweiligen Lösungsmittel gemessen. Die Stoffe und Lösungsmittel wurden nach Rezepturen 1 bis 10 aus Tabelle 1 dargestellt. Die Membranen

unterscheiden sich in ihren Porengrößen bzw. Rückhalten, sowie in ihren Oberflächeneigenschaften (vgl. Tab. 2). Die vollständigen Versuchsparameter befinden sich in Tabelle 4. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgelistet.

5      Membran A zeigt für die Dextran Mischung mit Wasser eine Ausschlussgrenze von 450 g/mol, für PEG in Wasser von 470 g/mol und für PEG in Methanol von 980 g/mol. Die Ausschlussgrenze von Polystyrol in Toluol wurde nicht bestimmt, da kein Toluolfluss durch die Membran gemessen werden konnte.

 10      Membran B zeigt für die Dextran Mischung mit Wasser eine Ausschlussgrenze von 250 g/mol, für PEG in Methanol von > 1000 g/mol. Die Ausschlussgrenze von Polystyrol in Toluol wurde nicht bestimmt, da kein Toluolfluss durch die Membran gemessen werden konnte.

15      Membran C zeigt keinen Rückhalt von Dextranen in Wasser, da kein Wasserfluss durch die Membran gemessen werden konnte. Die Ausschlussgrenze von PEG in Methanol liegt bei 1000 g/mol, die Ausschlussgrenze von Polystyrol in Toluol bei 500 g/mol.

 20      Membran D zeigt zeigt für die Dextran Mischung mit Wasser eine Ausschlussgrenze von > 2000 g/mol, für PEG in Methanol von > 2000 g/mol, die Ausschlussgrenze von Polystyrol in Toluol liegt bei 340 g/mol.

**Beispiel 3: Messung des Katalysatorrückhalts in Toluol**

Es wurden die Geräte und die Anlage (Fig. 1) aus Beispiel 1 benutzt. In diesem Beispiel wurde Membran D in die Anlage eingesetzt. Das zu trennende Gemisch bestand aus 2,5 L Toluol, darin gelöst BINAP (2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl) in einer Konzentration von 0,132 g/L und  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium) in einer Konzentration von 0,0929 g/L. In diesem Ansatz bildete sich die Komplexverbindung Pd-BINAP, mit einem Molgewicht von mind. 729 g/mol, die, als Beispielsubstanz für einen Katalysator, zurückgehalten werden sollte. Die genauen Versuchsparameter finden sich in Tabelle 3.

Bei einem Toluolfluss von  $1,1 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$  wurde der homogen gelöste Komplexkatalysator Pd-BINAP zu 99,3% zurückgehalten.

Die Beispiele 1 und 2 zeigen, dass eine unmodifizierte keramische Membran eine starke Hydrophilie aufweist (vgl. Membran A). Das zeigt sich in hohen Wasserflüssen und guten Rückhalten von Dextranen in wässrigen Lösungen. Die Flüsse und die Rückhalte nehmen mit zunehmender Polarität des Lösemittels ab. Rückhalte in Toluol konnten nicht gemessen werden, da die starke Hydrophilie der Membranporenwände keine Benetzung des Toluols zulässt, so dass dieses überhaupt nicht durch die Membranporen fließen kann.

Behandelt man nun diese Membran (Membran A) mit einer Porengröße von 0,9 nm mit einem entsprechenden Hydrophobisierungsmittel, sinkt zwar der Wasserfluss, ein Toluolfluss, sowie ein Polystyrolrückhalt konnten jedoch wieder nicht bestimmt werden, da die effektive Porengröße durch die Behandlung der Porenwände vermindert ist. Das Toluolmolekül wird auf Grund seiner Größe selbst zurückgehalten.

Um dieses Problem zu überwinden, wurde eine Membran mit entsprechend größerem Porendurchmesser verwendet (Membran C,  $dP = 3 \text{ nm}$ ) und anschließend hydrophobisiert (Membran C mit 0,5 % F6 und Membran D mit 0,5 % M3). Die

Ergebnisse zeigen einen stark verringerten Wasserfluss und parallel dazu einen angestiegenen Toluolfluss von 7,7 und 14,8 kg/(h·m<sup>2</sup>·bar). So konnten zum ersten Mal hohe Flüsse organischer Lösemittel durch engporige keramische Membranen erzeugt werden.

5

In Beispiel 3 wurde eine dieser letztgenannten Membranen (Membran D) ausgewählt, um den Katalysatorversuch durchzuführen. Der Rückhalt des Katalysatorkomplexes von 99,3 % zeigt die Funktionsfähigkeit dieser Membran. Obwohl der Fluss in diesem Beispiel gering ist, wird ein hoher Rückhalt erzielt. Der Fluss von 1,1 kg/h·m<sup>2</sup>·bar, bei einer Druckdifferenz von 10000 h·Pa, entsprechend 11 kg/h·m<sup>2</sup> liegt in einem Bereich, in dem die Membran wirtschaftlich betreibbar wird.

10



**Tabelle 1: Rezepturen für die Beispiele 1 und 2**

Rezeptur	Lösungsmittel	Einsatzstoffe	Molmassen g/mol	Konzentration g/L
1	Wasser	Glucose	180,2	0,976
		Dextran 1500	1500	0,972
		Dextran 6000	6000	0,97
2	Wasser	Glucose	180,2	0
		Lactose	324,3	0,37
		Dextran 1500	1500	0,63
		Dextran 6000	6000	0,87
		Dextran 15000 -20000	15000 - 20000	0,63
		Dextran 70000	70000	0,49
3	Wasser	Glucose	180,2	0,54
		Lactose	324,3	0,46
		Dextran 1500	1500	0,81
		Dextran 6000	6000	0,91
		Dextran 15000 -20000	15000 - 20000	0,41
4	Wasser	Polyethylenglycol (PEG) 1000	1000	0,5
		PEG 1500	1500	0,5
		PEG 2000	2000	0,5
		PEG 3000	3000	0,5
5	Methanol	Polyethylenglycol (PEG) 1000	1000	0,5
		PEG 1500	1500	0,5
		PEG 2000	2000	0,5
		PEG 3000	3000	0,5
6	Methanol	PEG 300	300	0,46
		PEG 600	600	0,45
		PEG 1500	1500	0,55
		PEG 2000	2000	0,79
		PEG 3000	3000	0,57
7	Methanol	PEG 300	300	0,23
		PEG 1000	1000	0,32
		PEG 2000	2000	0,30
		PEG 3000	3000	0,25
		PEG 6000	6000	0,29
		PEG 15000	15000	0,26
		PEG 35000	35000	0,23
8	Ethanol	Polyethylenglycol (PEG) 1000	1000	0,5
		PEG 1500	1500	0,5
		PEG 2000	2000	0,5
		PEG 3000	3000	0,5
9	Toluol	Polystyrol (PS) 500	500	1
		PS 1000	1000	1
		PS 2000	2000	1
10	Toluol	PS 400	400	1
		PS 500	500	1
		PS 1000	1000	1
		PS 2000	2000	1
		PS 5000	5000	1

**Tab. 2: Membranen**

Membran	Zwischen-schicht	Trennschicht	Behandlung Sintertemperatur	Hydrophobisierung	Charakterisierung Randwinkel
A	TiO <sub>2</sub> , 5 nm	TiO <sub>2</sub> , 0,9 nm	400°C	keine	< 10°
B	TiO <sub>2</sub> , 5 nm	TiO <sub>2</sub> , 0,9 nm	400°C	0,5 % F6, Zugabe während der Membransynthese	48°
C	TiO <sub>2</sub> , 5 nm	ZrO <sub>2</sub> , 3 nm	400°C	nachträglich durch Tränkung mit F6	95°
D	TiO <sub>2</sub> , 5 nm	ZrO <sub>2</sub> , 3 nm	400°C	nachträglich durch Tränkung mit M3	38°

5

**Tab. 3: Versuchsparemeter**

Beispiel	Membran					Versuchsparemeter	
	Nr.	Fläche m <sup>2</sup>	Poren- Größe nm	Cut-Off (R=90%) Dextran in Wasser vor Hydrophobie- rung g/mol	Material	TMP bar	Temperatur °C
1	A	0,0047	0,9	450	TiO <sub>2</sub>	4	23
1	B	0,0047	0,9	450	TiO <sub>2</sub> hydropho- bisiert	4	23
1	C	0,0047	3,0	1000	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> hydropho- bisiert	4	23
1	D	0,0047	3,0	>2000	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> , hydropho- bisiert	5-8	30
2	A	0,0047	0,9	450	TiO <sub>2</sub>	4-5	26
2	B	0,0047	0,9	450	TiO <sub>2</sub> , hydropho- bisiert	10	28
2	C	0,0047	3,0	1000	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> , hydropho- bisiert	3-5	30
2	D	0,0047	3,0	>2000	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> , hydropho- bisiert	8	28
3	D	0,0047	3,0	>2000	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> , hydropho- bisiert	9-10	24-28

**Tab. 4: Reinstoffflüsse der verschiedenen Lösemittel (n.b. = nicht bestimmt, da kein Fluss)**

	Reinstoffflüsse			
Beispiel 1 Membran	Wasser kg/(h·m <sup>2</sup> ·bar)	Methanol kg/(h·m <sup>2</sup> ·bar)	Ethanol kg/ (h·m <sup>2</sup> ·bar)	Toluol kg/ (h·m <sup>2</sup> ·bar)
A	16,37	11,54	3,64	1,5
B	10,44	3,12	n.b.	0,51
C	4,48	16,23	n.b.	7,7
D	1,52	2,48	n.b.	14,8

**Tab. 5: Rückhalte von verschiedenen Stoffen im jeweiligen Lösemittel**

	Flüsse während des Versuchs						Rezepturen			
	Dextrane in Wasser Ausschluss- grenze [g/mol]	Wasserfluss [kg/h·m <sup>2</sup> ·bar]	Rezeptur	PEG in Wasser Ausschlussgrenze [g/mol]	Wasserfluss [kg/h·m <sup>2</sup> ·bar]	Rezeptur	PEG in Methanol Ausschluss- grenze [g/mol]	Methanolfluss [kg/h·m <sup>2</sup> ·bar]	Rezeptur	
Beispiel 2 Membran										
A	450	5,91	1	470	15,23	3	980	3,94	5	
B	250	7,28	3	kein Versuch			n.b. >1000	4,14	6	
C	n.b.	kein Fluss	2	kein Versuch			1000	4,05	7	
D	>2000	2,58	3	kein Versuch			>2000	3,0	7	

Beispiel 2	PEG in Ethanol Ausschlussgrenze [g/mol]	Ethanolfluss [kg/h·m <sup>2</sup> ·bar]	Rezeptur	PS in Toluol Ausschluss- grenze [g/mol]	Toluolfluss [kg/h·m <sup>2</sup> ·bar]	Rezeptur
Membran	A	n.b.	8	n.b.	0,49	9
	B	kein Versuch		n.b.	0,31	10
	C	kein Versuch		500	4,23	10
	D	kein Versuch		340	2,04	10

**Patentansprüche**

1. Verfahren zum Abtrennen von gelöst und/oder kolloidal vorliegenden Feststoffen, insbesondere von Katalysator, aus Lösungen in nicht wässrigem Lösemittel insbesondere in organischen Lösungsmitteln mit Hilfe einer Membran, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung durch eine Membran geleitet wird, die eine hydrophobe Oberfläche, insbesondere eine hydrophobe Beschichtung, und eine mittlere Porengröße (mittlerer Durchmesser) von höchstens 30 nm aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran eine poröse Membran, bevorzugt eine anorganische Membran, insbesondere bevorzugt eine keramische Membran, auf Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{SiO}_2$  oder Mischungen der genannten Oxide ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Porengröße der Membran höchstens 20 nm, bevorzugt jedoch 2 nm bis 10 nm beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophobe Beschichtung durch Reaktion der Membranoberfläche mit Silanen erzeugt ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das nicht-wässrige Lösemittel ausgewählt ist aus der Reihe: Alkohole, insbesondere Methanol oder Ethanol, Ether, insbesondere Tetrahydrofuran, aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorbenzol oder Toluol, oder gegebenenfalls halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Dichlormethan.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung homogen und/oder kolloidal gelöste Katalysatoren enthält, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der metallorganischen Komplexverbindungen, sowie Liganden dieser Komplexverbindungen, oder komplexe Verbindungen der Elemente der Gruppe IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA oder IB des Periodensystems der Elemente, insbesondere Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium oder Iridium, besonders bevorzugt Ru-BINAP, Pd-BINAP, Rh-EtDUPHOS oder Komplexverbindungen des Triphenylphosphins mit Palladium oder Rhodium handelt.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung bei einer Temperatur von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $200^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt von  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $150^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck über der Membran (Transmembrandruck) 2000 bis 100 000 hPa beträgt.

**Verfahren zum Abtrennen von homogen und/oder kolloidal gelösten Feststoffen  
aus nicht wässrigem Lösemittel**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Es wird ein Verfahren zum Abtrennen von gelöst und/oder kolloidal vorliegenden Feststoffen, insbesondere von Katalysator aus Lösungen in nicht wässrigem Lösemittel mit Hilfe einer Membran beschrieben, bei dem die Lösung durch eine Membran geleitet wird, die eine hydrophobe Beschichtung und eine mittlere Porengröße von höchstens 30 nm aufweist.

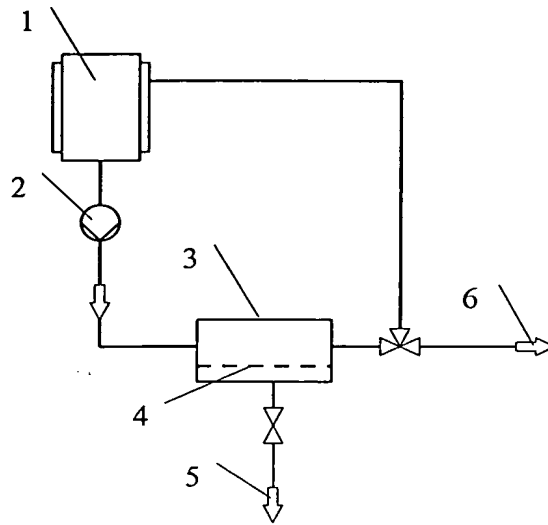


Fig. 1